

Le piégeage et la détection de composés halogénés gazeux

Utilisation d'éponges nanoporeuses et de réactions chimiques

Philippe Banet, Christophe Cantau, Charles Rivron et Thu-Hoa Tran-Thi

Résumé La littérature est riche de matériaux poreux, élaborés selon le procédé sol-gel, présentant des surfaces spécifiques d'adsorption élevées, propices au piégeage de composés gazeux, et notamment des composés organiques volatils (COV). Ces matériaux ont le plus souvent une large distribution de taille de pores avec une répartition spatiale aléatoire. Toutefois, certains peuvent présenter des nanostructures ordonnées de taille homogène ou encore des structures hiérarchisées en tailles nanométrique (< 2 nm) et mésoscopique (entre 2 et 60 nm). L'utilité de telles organisations et la possibilité de transposer des réactions chimiques en solution dans ces milieux confinés sont étudiées dans cet article, notamment pour une application en tant que couches sensibles pour des capteurs chimiques de polluants gazeux. Des exemples de capteurs chimiques de gaz toxiques d'intérêt pour l'industrie de la microélectronique et des semi-conducteurs, élaborés au laboratoire, sont présentés pour illustrer les potentialités des matériaux nanoporeux et l'infinie richesse des réactions chimiques pouvant avoir lieu à l'interface gaz-solide.

Mots-clés Capteur chimique, matériaux nanoporeux, nanostructures, chlore, bromure d'alkyle, détection optique.

Abstract Nanoporous sponges and proven chemical reactions for the trapping and sensing of halogenated gaseous compounds

The literature is well illustrated with examples of porous materials elaborated *via* the sol-gel process, which display high adsorption surface area suitable for the trapping of volatile organic compounds (VOC). Very often, the porous network of these materials is randomly distributed in terms of pore size. However, some materials can display very ordered nanostructures with uniform pore sizes or hierarchical structures with microscopic (< 2 nm) and mesoscopic (2-60 nm) domains. The utility of such organized media and the possibility of reproducing liquid phase chemical reactions in these confined environments are here discussed with regards to their potentiality as sensitive layers of chemical sensors for the detection of gaseous pollutants. To illustrate the potentiality of the porous materials and the importance of the chemical reactivity at gas-solid interfaces, an example of a chemical sensor which detects chlorine, a toxic industrial gas encountered in microelectronics and semiconductor industries, will be given.

Keywords Chemical sensors, nanoporous materials, nanostructures, chlorine, alkyl bromide, optical detection.

Le laboratoire Francis Perrin développe des capteurs chimiques très sélectifs pour la mesure des polluants gazeux dans les domaines de la qualité de l'air, de la surveillance des travailleurs et de la sécurité. Récemment dans *L'Actualité Chimique*, nous avons montré la mise au point d'un détecteur de formaldéhyde, un polluant cancérigène et ubiquiste de l'air intérieur [1]. Nous nous intéressons ici à certains polluants gazeux générés dans l'industrie de la microélectronique et des semi-conducteurs lors de la fabrication des composants électroniques. Celle-ci comprend en effet de nombreuses étapes dans lesquelles entrent en jeu des séquences de traitements physiques ou chimiques tels que l'oxydation des surfaces, le dépôt de masques, la gravure chimique ou par plasma, le dopage par diffusion ou par implantation ionique, le dépôt chimique ou encore la métallisation... pour ne pas toutes les citer. De nombreux gaz et produits chimiques toxiques volatils sont utilisés dans ces procédés. Parmi ceux-ci, on retrouve fréquemment des acides (HCl, HF, HNO₃, CH₃COOH) ou gaz (dichlore Cl₂ et composés fluorés) servant d'agents de gravure, les dérivés du bore utilisés comme dopants pour l'implantation ionique (BBR₃, BCl₃,

BF₃...), des décapants organiques de résines photosensibles (phénol, trichlorobenzène, perchloréthylène, éthanolamine, triéthanolamine...). Entre chaque étape, un nettoyage et une vérification de la propreté de la chambre de traitement sont réalisés pour assurer la plus grande pureté des composants. Il est nécessaire dans ce cas de pouvoir détecter des traces résiduelles de produits chimiques à des concentrations de quelques ppb à quelques dizaines de ppb.

Outre l'aspect « vérification des procédés », il est également nécessaire de protéger les travailleurs, notamment de risques éventuels de fuite ou lors des opérations de nettoyage des équipements (filtres, pompes à huile). Actuellement, pour la vérification des procédés, la méthode de détection employée est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ces appareils sont suffisamment sensibles et sélectifs mais coûteux et par ailleurs difficilement transportables d'une chambre de traitement à une autre. Pour protéger les travailleurs d'une éventuelle fuite, des capteurs électrochimiques avec une sensibilité avoisinant le ppm sont utilisés comme systèmes d'alarme. Il existe donc un réel

besoin de détecteurs portables, rapides, sélectifs, sensibles et peu coûteux.

Depuis ces trois dernières années, au sein de notre équipe, nous nous sommes intéressés à la détection de divers composés halogénés gazeux toxiques, dont Cl_2 et BX_3 ($X = \text{F}$ et Cl) [2-3]. Nous détaillerons principalement le travail réalisé pour la détection du chlore gazeux, et en particulier les stratégies qui nous ont amenés à choisir des matériaux amorphes, nano- ou mésostructurés, couplés à des réactions chimiques spécifiques pour une détection sélective et rapide du polluant.

Technologies existantes et commercialisées : état de l'art

Les technologies permettant la mesure sélective de Cl_2 dans la gamme sub-ppm ne sont pas nombreuses :

- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique sensible (~ 10 ppb) et sélective, mais elle est coûteuse et difficilement transportable d'une chambre de traitement à analyser à une autre.
- L'ionisation de Cl_2 suivie d'une mesure de mobilité des ions est une méthode déjà commercialisée qui permet d'atteindre une très bonne sensibilité (~ 10 ppb). Les inconvénients de cette méthode résident essentiellement dans l'utilisation de particules ionisantes, l'encombrement et le coût élevé de l'appareil.
- La détection directe et sélective du Cl_2 gazeux par son absorbance dans l'UV (350 nm) est l'une des méthodes les plus rapides car basée sur une détection optique. Cependant, le faible coefficient d'absorption de Cl_2 ($70 \text{ mol}^{-1} \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) impose un parcours optique important et de ce fait, le système le plus compact, commercialisé par Ocean Optics, utilisant une cavité repliée (25 m de parcours optique), reste encore volumineux (80 cm de long) pour un poids contraignant de 11,5 kg.

• Certains réactifs colorés (tubes Draeger + pompe) permettent d'atteindre une sensibilité de 200 ppb mais ne fonctionnent que dans une gamme limitée d'humidité relative (25 à 65 %) et ne sont pas sélectifs.

• D'autres travaux de la littérature mentionnent des seuils de détection sub-ppm (180 ppb) avec l'exploitation des propriétés résistives des films minces de phtalocyanine ou avec des systèmes électrochimiques, mais ces systèmes ne sont pas sélectifs.

Les limites de ces systèmes nous ont amenés à proposer une alternative : des capteurs chimiques à transduction optique.

Alternative proposée : capteurs chimiques à transduction optique

Le principe d'un capteur chimique repose sur le phénomène de reconnaissance moléculaire entre une molécule-sonde et un polluant-cible et la transduction de cette dernière en un signal mesurable. Le capteur chimique est donc constitué d'une couche sensible formée d'un matériau poreux encapsulant des molécules-sonde et les modes de transduction peuvent être électriques, électrochimiques, piézoélectriques ou encore optiques. La stratégie développée au laboratoire Francis Perrin pour l'élaboration de capteurs chimiques *sensibles, sélectifs* et *rapides* repose sur l'utilisation de :

- matériaux « *éponge* » poreux synthétisés selon le procédé sol-gel à partir de précurseurs de silice, des alcoxydes de silicium (voir encadré 1). Ce procédé permet de doper la matrice de molécules-sonde lors de la synthèse. Ces matrices hybrides *transparentes* sont préparées sous forme de films minces : elles peuvent être amorphes, nanostructurées ou mésostructurées de type MTS (mésoporeux aux tensioactifs structurants). Une première sélectivité peut être obtenue en jouant sur la taille des pores : de petits pores permettent d'éliminer des interférences

Encadré 1

Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel permet à partir de précurseurs en solution (sol) d'obtenir à température ambiante des matrices rigides (gel) poreuses (voir figure). Ces matériaux présentent de nombreux avantages : ils offrent de grandes surfaces spécifiques d'adsorption (450 à $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comparables à celles du charbon actif et propices au piégeage de grandes quantités de polluant gazeux ; ils sont transparents, faciles à mettre en œuvre et inertes vis-à-vis de leur environnement. Par ailleurs, le procédé sol-gel est peu coûteux et permet non seulement la réalisation de nombreux édifices poreux avec des distributions de taille de pores contrôlées, mais aussi des méthodes de dopage appropriées pour l'obtention de concentrations élevées de molécules-sondes.



Les étapes de l'élaboration d'un film mince de silicate dopé d'ions bromure.

(1) Une solution pré-hydrolysée contenant le précurseur, le tétraéthoxysilane (TEOS), l'eau et HCl avec les proportions molaires 1 TEOS / 3 EtOH / 5×10^{-5} HCl / 1 H_2O est préparée.

(2) Une seconde solution obtenue par dissolution du surfactant dans un mélange d'éthanol et eau avec un excès d'HCl est ajoutée à la première. La composition finale du sol devient 1 TEOS / 20 EtOH / 5 H_2O / 0,004 HCl / x surfactant ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3$). La solution est laissée à maturation à température ambiante pendant 4 jours. Dans l'étape 2, le surfactant est un halogénure d'alkyltriméthylammonium et peut être remplacé par du KBr.

(3) Les films minces de silicate dopés de Br^- sont formés par trempage des substrats de quartz dans le sol et retrait à vitesse constante (« dip-coating ») (épaisseur : 180-200 nm par face).

potentielles avec des polluants de taille égale ou supérieure à celle du benzène ;

• molécule-sonde capable de réagir spécifiquement avec le polluant-cible et possédant :

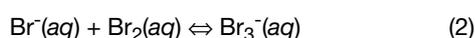
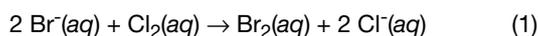
- un coefficient d'extinction molaire ϵ (ou section efficace d'absorption) élevé pour permettre un suivi de sa disparition au cours de sa réaction avec le polluant-cible par des mesures d'absorbance,
- une grande réactivité avec le polluant-cible avec formation d'un produit dont le spectre d'absorption diffère de celui des réactifs pour un suivi de la croissance du produit au cours de l'exposition,
- un rendement quantique de fluorescence élevé lorsque la détection est basée sur des mesures de fluorescence ;

• méthodes de transduction optique pour une détection rapide : il s'agira selon le cas de mesures de variation d'absorbance ou de fluorescence.

Application à la détection du chlore gazeux

Quelles molécules-sonde ?

En partant du principe que certaines réactions dans la phase liquide pourraient être transposées à l'interface solide-gaz, nous avons choisi d'étudier les réactions bien établies de réduction du chlore par des halogénures de métaux alcalins. Lorsque l'on fait buller du chlore Cl_2 gazeux dans une solution aqueuse de bromure de potassium (KBr), on forme $\text{Br}_2(\text{aq})$ et $\text{Br}_3^-(\text{aq})$ dans la solution, selon les réactions suivantes :



et en présence d'un excès de Cl_2 :



Au cours du temps, tous les $\text{Br}^-(\text{aq})$ sont consommés au profit de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et la réaction se poursuit avec la formation de $\text{BrCl}_2^-(\text{aq})$ selon :



Cette succession de réactions peut être aisément illustrée expérimentalement (figure 1). Les colorations sont

visibles à l'œil nu car les espèces créées en solution absorbent en partie dans le visible (bande d'absorption large) (tableau 1) et leurs concentrations sont ici très élevées. Les propriétés optiques de l'espèce Br_3^- sont particulièrement intéressantes : Br_3^- absorbe intensément dans un domaine de longueur d'onde différent de celui de Br^- (cf tableau 1). Il est donc attrayant de mettre à profit ces propriétés pour la mise au point d'un capteur chimique de Cl_2 basé sur la détection de Br_3^- . De plus, si les réactions en solution sont soumises aux règles des équilibres chimiques, en revanche à l'interface solide-gaz, en absence de solvant, ces équilibres n'entrent plus en jeu.

Tableau 1 - Propriétés optiques des gaz et espèces halogénées en solution.

Espèce chimique	Domaine d'absorption (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à λ_{max} (nm)	Réf.
Br^-	150-220	$13\,000 \pm 600$ (197,6)	[4]
Br_2	330-630	175 (390)	[5]
Br_3^-	200-450	$40\,900 \pm 400$ (266)	[4]
BrCl	190-290 et 300-550	70 ± 6 (343)	[5]
BrCl_2^-	200-450	$51\,000 \pm 5\,000$ (240)	[6]
Br_2Cl^-	200-520	$24\,000 \pm 2\,000$ (258)	[4]
Cl_2	250-475	70 ± 2 (325)	[5]

Par ailleurs, les concentrations de chlore que nous cherchons à détecter sont beaucoup plus faibles (de quelques ppb au ppm), mais nous disposons de méthodes de détection optique plus sensibles que l'œil humain.

Quelle couche sensible pour le capteur chimique ?

Nous avons vu précédemment que la couche sensible d'un capteur chimique est composée d'une matrice poreuse qui contient la molécule-sonde, que la détection du Cl_2 est basée sur la mesure de la formation de Br_3^- à partir de Br^- (équations 1 et 2) et que la formation d'une mole de Br_3^- nécessite la consommation d'une mole de Cl_2 et de trois moles de Br^- . Il faut donc une grande concentration de bromure dans la couche sensible pour retrouver dans le film mince une densité d'ions bromure équivalente à celle d'une solution concentrée de bromure de potassium. Différentes possibilités nous sont offertes, comme l'utilisation d'halogénures de polymères organiques cationiques, ou encore l'insertion d'halogénures de métaux alcalins ou d'halogénures d'ammonium quaternaires dans nos matrices poreuses. Notre choix s'est porté sur ces deux dernières solutions avec l'utilisation de matrices poreuses structurées de polymères hybrides organiques inorganiques à base de silice ($-\text{SiO}_2-$), élaborées selon le procédé sol-gel (voir encadré 2) et dans lesquelles les halogénures d'alkyltriméthylammonium, le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) et le diBDCM (dibromure de décaméthonium) sont à la fois des agents structurants et des molécules-sonde capables de réagir avec le chlore. Dans ces matrices poreuses rigides, la diffusion des gaz est plus rapide que dans celles des composés polymères organiques qui subissent un gonflement au cours du temps.

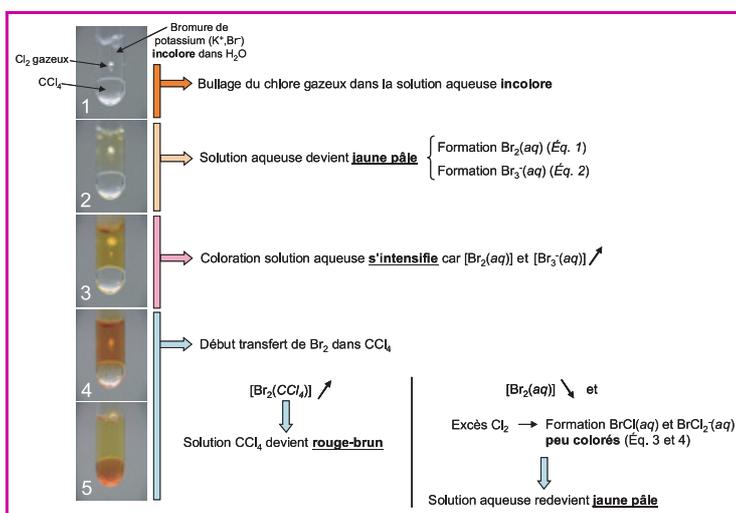


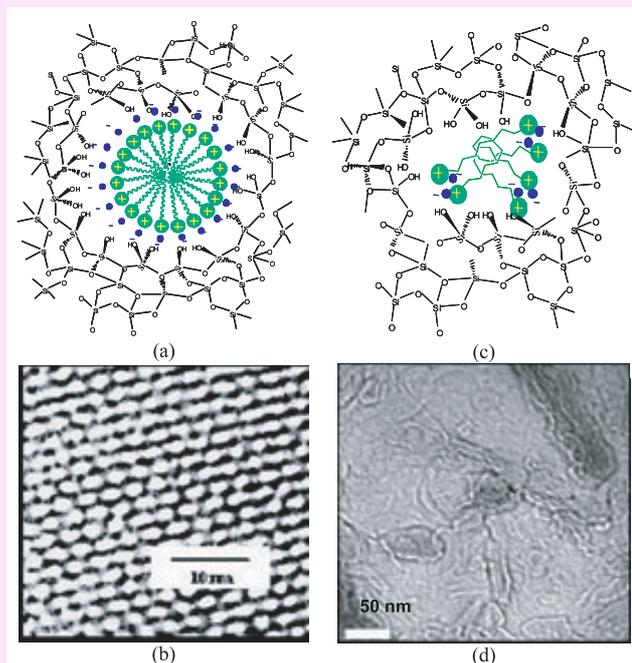
Figure 1 - Formation de Br_2 , Br_3^- , BrCl et BrCl_2^- dans la phase aqueuse et transfert de Br_2 vers CCl_4 au cours du bullage de Cl_2 gazeux dans la solution aqueuse de bromure de potassium (1 mol.L^{-1}).

Encadré 2

Synthèse de films minces poreux structurés par voie sol-gel

Depuis la découverte des matériaux silicatés mésoporeux à porosité ordonnée par les chercheurs de la Mobil Research and Development Corporation [i], les molécules amphiphiles de tensioactifs, composées d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'un groupement fonctionnel ou d'une tête polaire, ont été largement utilisées comme agents structurants pour produire des matériaux avec des structures organisées de pores, de type hexagonal, cubique ou lamellaire. Parmi ceux-ci, les halogénures d'alkyltriméthylammonium, et plus particulièrement le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), ont été les agents structurants les plus étudiés de la littérature [ii].

Un exemple de matrices à porosité organisée selon une structure 3D-hexagonale, obtenu avec le CTAB, est montré avec le cliché MET (microscopie électronique à transmission). Le film ayant été calciné pour enlever la partie organique, on observe bien l'empreinte sphérique laissée par les micelles de CTAB formées dans le sol et conservées lors du tirage et séchage du film (*figure b*). D'autres, en revanche, comme les molécules de dibromure de décaméthonium (diBDCM), constituées d'une longue chaîne carbonée avec deux têtes polaires, ne s'associent pas en micelles en solution. Elles s'agrègent par enchevêtrement des chaînes du fait de la tendance du repliement de la chaîne, d'où leur appellation de molécules bolaformes** [iii]. Elles subsistent dans le film silicaté comme le montre le cliché MET (*figure d*). Du fait de la dispersion des agrégats de diBDCM, on s'attend à ce que la densité des ions Br^- (cercle bleu : *figure c*) dans les films de diBDCM soit plus faible que dans les films de CTAB. Cette différence devrait fortement influencer sur la réactivité au Cl_2 et la formation de Br_3^- .



À gauche : (a) Représentation schématique d'une micelle de bromure de CTAB dans un squelette amorphe de silicate. Les ammoniums quaternaires chargés positivement sont représentés par des cercles verts avec une charge + en jaune. Les ions bromures sont représentés en bleu. (b) Cliché MET* du film correspondant présentant une porosité mésostructurée de symétrie 3D-hexagonale. Les cercles blancs correspondent aux empreintes laissées par les micelles de CTAB, après enlèvement de ces dernières par calcination du film (rapport CTAB/Si = 0,1). À droite : (c) Représentation schématique d'un agrégat de molécules de diBDCM dans une matrice amorphe de silicate. Les ammoniums quaternaires chargés positivement sont représentés par des cercles verts avec une charge + en jaune. Les ions bromures sont représentés en bleu. (d) Cliché MET du film correspondant dopé de diBDCM ($1,67 \text{ mol.L}^{-1}$).

* L'image MET a été réalisée par D. Grosso du Laboratoire de chimie de la matière condensée de l'Université Pierre et Marie Curie.

** Bola vient de *boleadoras* : arme constituée de plusieurs boules reliées par des cordes, utilisée pour la chasse aux oiseaux en Amérique du Sud.

[i] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **1992**, 359, p. 710.

[ii] a) Besson S., Gacoin T., Ricolleau C., Jacquiod C., Boilot J.-P., Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, p. 404 ; b) Sanchez C., Soler-Illia G.D.A.A., Ribot F., Grosso D., Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, p. 1131.

[iii] Johnson J.R., Fleming R., On the micellar properties of bolaform electrolytes in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79(21), p. 2327.

Propriétés optiques des films minces dopés au CTAB et au diBDCM

Les films dopés au CTAB présentent une porosité organisée selon une structure 3D-hexagonale. Cette structuration est liée au comportement micellaire du CTAB (*encadré 2*). Les films obtenus sont optiquement transparents mais absorbent dans l'UV du fait de la présence des micelles de CTAB (absorption de l'ion Br^- à 190-205 nm). La *figure 2* présente les spectres d'absorption des films minces de silicate dopé au CTAB (épaisseur : 180-200 nm par face).

Tout comme le CTAB, le diBDCM absorbe dans l'UV (absorption des ions Br^-) et l'absorbance des films varie aussi linéairement en fonction du rapport molaire diBDCM/Si (*figure 2*).

Exposition des films dopés au chlore gazeux

Le dispositif de préparation des mélanges gazeux permet d'ajouter une quantité contrôlée de Cl_2 (2 ppm dans de l'azote sec) soit à de l'azote sec ou humidifié, soit à de l'air ambiant humide du laboratoire contenant les polluants

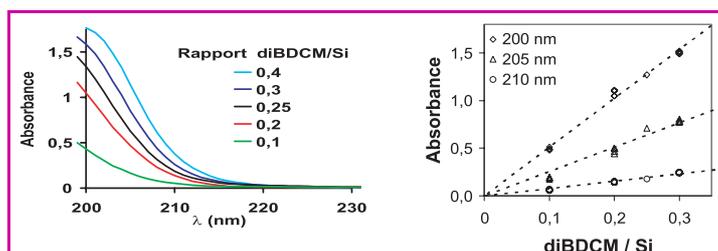


Figure 2 - Spectres d'absorption de films minces dopés de diBDCM (à gauche) et variation de l'absorbance du diBDCM dans un film en fonction du rapport molaire diBDCM/Si (à droite).

L'épaisseur par face variant de 160 à 190 nm, les valeurs d'absorbance ont été normalisées pour une même épaisseur totale de 360 nm (2 faces). Avec ϵ (205 nm) = $4\,400 \pm 500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, la concentration de diBDCM varie de 1,67 à 5,05 mol.L^{-1} .

usuels de l'air intérieur (*figure 3*). On peut faire varier les concentrations de Cl_2 entre 2 ppb et 1 ppm, le flux du mélange gazeux entre 20 mL.min^{-1} et 1 L.min^{-1} et l'humidité relative (HR) du mélange entre 0 et 100 %.

Les films dopés déposés sur des substrats de quartz de dimensions 15 x 8 x 1 mm sont insérés dans une cellule à

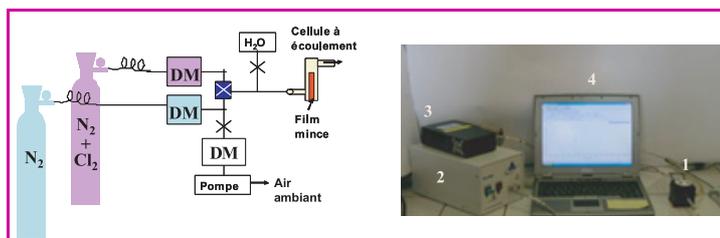


Figure 3 - À gauche : Représentation schématique du dispositif de génération de mélanges gazeux. DM : débitmètre massique. À droite : Dispositif de détection comprenant (1) un porte-cellule à écoulement muni d'une entrée et d'une sortie de gaz, d'une entrée optique reliée à la source lumineuse UV-visible (2) et d'une sortie optique reliée par fibre optique à un spectrophotomètre miniature (3). Ce dernier est relié à un ordinateur portable (4).

écoulement. Cette dernière est maintenue dans un porte-cellule muni d'une entrée/sortie de gaz et d'entrée/sortie optiques reliées par des fibres optiques respectivement à une source lumineuse et un spectrophotomètre miniature Ocean Optics. L'ensemble de détection et d'acquisition des données est piloté par ordinateur.

Exposition à un flux continu

Dans une première expérience, un film dopé de diBDCM (1,67 mol.L⁻¹) est exposé à un flux constant (500 mL.min⁻¹) d'azote contenant 190 ppb de Cl₂. La formation de Br₃⁻ est immédiatement observée par son absorbance à 270 nm qui croît avec le temps d'exposition (figure 4).

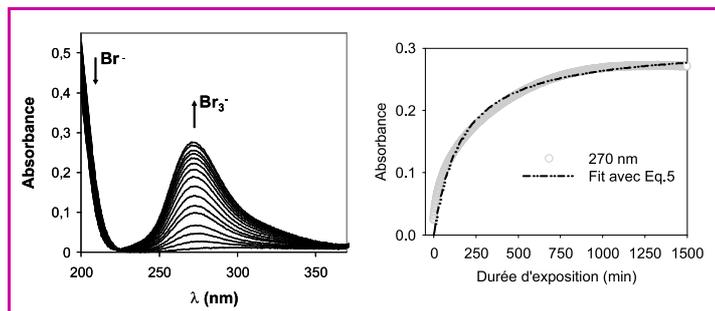


Figure 4 - À gauche : Variation spectrale observée lors de l'exposition d'un film dopé de diBDCM (1,67 mol.L⁻¹) à un flux constant (500 mL.min⁻¹) de N₂ + Cl₂ (190 ppb). Humidité relative ~ 0 ([H₂O] ~ 600 ppb). À droite : Cinétique de croissance de l'absorbance de Br₃⁻ à 270 nm (—). La courbe atteint un plateau lorsque le réactif est entièrement consommé.

Pour pouvoir quantifier la concentration de Cl₂, il est nécessaire de connaître la vitesse de formation de Br₃⁻. À partir des réactions 1 et 2 et avec l'hypothèse de l'existence d'un régime quasi stationnaire pour la formation et disparition de Br₂, on obtient :

$$[Br_3^-]_t = \frac{[Br^-]_0}{3} \left(1 - \frac{1}{1 + 3k_1 [Br^-]_0 [Cl_2]_t} \right) \quad (5)$$

avec $[Br^-]_0$: concentration initiale de diBDCM dans le film ; $[Cl_2]$: concentration des molécules de Cl₂ piégées dans la matrice ; k_1 : constante de vitesse de réaction de Cl₂ avec Br⁻.

Le bon ajustement des données expérimentales avec la courbe obtenue par l'équation 5 corrobore le modèle cinétique proposé. Br₃⁻ est bien formé via la réaction de Cl₂ avec le diBDCM à l'interface solide-gaz dans la matrice solide. La vitesse de formation de Br₃⁻ peut être obtenue à

partir de la pente initiale de la courbe à $t = 0$. Elle est proportionnelle à la concentration de Cl₂ selon :

$$Pente_{(t=0)} = k_1 [Br^-]_0 [Cl_2] \quad (6)$$

Pour déterminer la pente à l'origine, il n'est pas nécessaire d'exposer le capteur sous un flux continu de polluant. Dans les expériences qui suivent, le capteur est exposé à des impulsions brèves de mélange gazeux. Pour déterminer des valeurs de pente à l'origine, la valeur de $[Br^-]_0$ variant avec le nombre d'impulsions, nous tiendrons compte de la consommation du diBDCM au cours de temps.

Exposition à des impulsions brèves de mélange gazeux

Lorsqu'un film dopé de diBDCM (diBDCM/Si = 0,2, soit 3,2 mol.L⁻¹) est exposé à des impulsions de mélange gazeux contenant du chlore pendant 20 s, on observe une augmentation immédiate de l'absorbance à 270 nm correspondant à Br₃⁻. Entre chaque impulsion, ce signal disparaît avec l'introduction de l'air humide du laboratoire (figure 5). Chaque cycle de mesure dure 5 min et chaque film dopé de diBDCM peut être utilisé pour 5 à 30 mesures suivant la teneur de polluant dans le mélange gazeux et le débit utilisé, jusqu'à la consommation quasi totale de Br⁻.

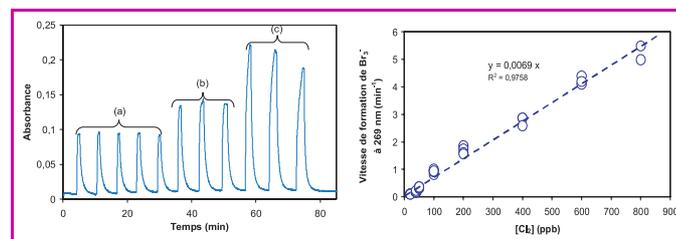


Figure 5 - À gauche : Variation de l'absorbance à 270 nm lors de l'exposition d'un film dopé de diBDCM (diBDCM/Si = 0,2) à des impulsions de mélange gazeux de N₂ contenant Cl₂ à 50 (a), 100 (b) et 200 ppb (c). Durée des impulsions : 20 sec, flux : 500 mL.min⁻¹. Entre chaque impulsion, le capteur est exposé à de l'air humide du laboratoire. À droite : Courbe de calibration obtenue à partir de la détermination des valeurs des pentes à l'origine pour chaque exposition.

La détermination des valeurs des pentes à l'origine pour chaque exposition permet d'établir une courbe de calibration en fonction de la concentration du chlore dans le mélange gazeux.

Effet de l'humidité sur la détection

La vapeur d'eau est connue pour être l'interférent majeur des détecteurs de chlore. Très souvent, leur domaine de fonctionnement est restreint à 65 %, voire 40 % d'humidité relative (HR). Avec nos capteurs, on observe une diminution progressive de la vitesse de réaction de Cl₂ avec le diBDCM à partir de 40 % HR. Au-delà de 80 % HR, il est impossible de détecter le Cl₂ à une concentration de 20 ppb. L'utilisation en amont d'un piège d'humidité (à base de CaCl₂) permet de résoudre cet inconvénient et d'augmenter la gamme de détection de faibles teneurs jusqu'à 100 % HR.

Exposition des films dopés de CTAB au chlore gazeux

Du fait de la très grande concentration de Br⁻ dans la couronne de micelle de CTAB (encadré 2), Br₂ est formé en grande quantité et la compétition entre les réactions 2 et 3 a lieu au profit de la dernière qui se poursuit avec la formation

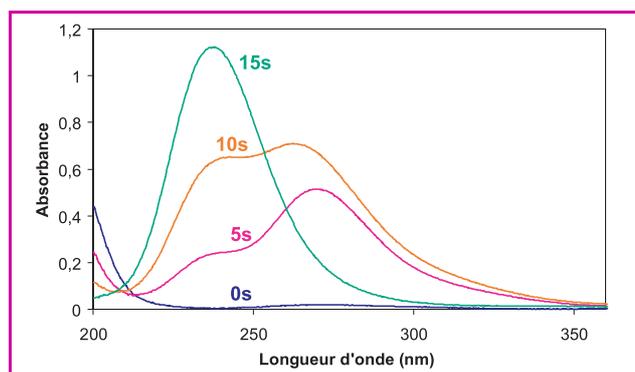


Figure 6 - Évolution spectrale à $t = 0, 5, 10$ et 15 sec d'un capteur dopé de CTAB (CTAB/Si = 0,2) exposé à un flux impulsif (20 sec) d'un mélange gazeux de N_2 contenant 1 ppm de Cl_2 ; flux : $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

de $BrCl_2^-$ selon l'équation 4. Dès l'exposition du capteur à un flux impulsif (20 sec) de Cl_2 de concentration supérieure à 1 ppm, nous observons la formation quasi immédiate de $BrCl_2^-$ et une consommation totale des ions Br^- présents dans le film en 15 sec (figure 6). Le seuil de passage de Br_3^- à $BrCl_2^-$ est de 1 ppm lorsque le flux est de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la durée d'exposition de 20 sec. Ce seuil peut être fixé en modulant l'apport de Cl_2 , par changement de la vitesse du flux en fonction de la concentration « alerte » de Cl_2 désirée.

Ainsi, pour la surveillance de l'exposition des travailleurs au chlore, nous pouvons envisager un multicapteur comprenant un premier film dopé de diBDCM pour la mesure de faibles teneurs de chlore et un second film dopé de CTAB pour la fonction alerte.

Perspectives de la méthodologie : utilisation d'autres halogénures d'alkyle pour la détection de gaz dihalogénés

Après cet exposé sur les bromures de trialkylammonium, le lecteur doit certainement se demander si d'autres réactions d'oxydoréduction connues de la phase liquide peuvent être transférées vers la phase solide, en particulier pour la détection des autres gaz dihalogénés comme I_2 et Br_2 . En effet, il est bien connu que le potentiel de réduction des dihalogènes décroît graduellement de F_2 à I_2 . On peut ainsi détecter I_2 et Br_2 en utilisant un film nanoporeux dopé d'iodure d'alkyle et discriminer ces deux gaz par les produits formés, soit I_3^- ou I_3^- et IBr_2^- , respectivement pour I_2 et Br_2 . Si nous devons mesurer la proportion de I_2 , Br_2 et Cl_2 dans un mélange gazeux, l'utilisation d'un multicapteur muni de trois films dopés respectivement d'ions iodure, bromure et chlorure le permettrait, moyennant la connaissance des propriétés optiques des diverses espèces mises en jeu, telles que I_3^- , IBr_2^- , ICl_2^- , Br_3^- , $BrCl_2^-$ et Cl_3^- . Les propriétés de ces espèces sont déjà connues en solution et nous avons démontré qu'elles sont également formées dans les matrices nanoporeuses.

Conclusion

Avec les capteurs chimiques de chlore et de composés halogénés gazeux, nous avons montré que de nombreuses

réactions ayant lieu dans la phase liquide pouvaient être avantageusement transposées aux interfaces solide-gaz avec une réactivité exaltée des réactifs due à leur confinement dans des pores de taille nanométrique. Par ailleurs, nous avons également mis en exergue, avec le diBDCM et le CTAB, les conditions pour lesquelles l'obtention de matrices nanostructurées et de molécules-sonde organisées revêt toute son importance pour une métrologie de faibles teneurs de chlore ou pour la mise au point d'une fonction alerte.

Remerciements

Les auteurs remercient le CEA et le CNRS pour leur soutien financier qui a permis le recrutement de Philippe Banet, Christophe Cantau et Charles Rivron.

Références

- [1] Tran-Thi T.-H. *et al.*, Détecter les polluants dans l'air et dans l'eau, *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309, p. 62.
- [2] Banet P., Porterat D., Lepetit F., Tran-Thi T.-H., Efficient probes for a fast detection of chlorine at ppb level, *Sensors & Transducers*, **2007**, 83(9), p. 1541.
- [3] Banet P., Legagneux L., Hesemann P., Moreau J.J.E., Nicole L., Quach A., Sanchez C., Tran-Thi T.-H., Hybrid nanostructured films doped with DBM as new selective sensors of BF_3 , *Sensors & Actuators B*, **2008**, 130, p. 1.
- [4] Wang T.-X., Kelley M.D., Cooper J.N., Beckwith R.C., Margerum D.W., Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 5872.
- [5] Beckwith R.C., Wang T.-X., Margerum D.W., Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, p. 995.
- [6] Chiappe C., Del Moro F., Raugi M., Equilibria and UV-spectral characteristics of $BrCl$, $BrCl_2^-$ and Br_2Cl^- species in 1,2-dichloroethane - Stereoselectivity and kinetics of the electrophilic addition of these species to alkenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, p. 3501.



P. Banet



C. Cantau



C. Rivron



T.-H. Tran-Thi

Philippe Banet est maître de conférences au Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI), Université de Cergy Pontoise¹.

Christophe Cantau est post-doctorant à l'Institut de chimie de la matière condensée (ICMCB), Bordeaux².

Charles Rivron est assistant-ingénieur CNRS et **Thu-Hoa Tran-Thi**, directrice de recherche CNRS, au Laboratoire Francis Perrin, Gif-sur-Yvette³.

¹ Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI), Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95031 Neuville-sur-Oise Cedex.

Courriel : philippe.banet@u-cergy.fr

² ICMCB-CNRS, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

Courriel : cantau@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

³ CEA-Saclay, DSM/DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA CEA-CNRS 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : charles.rivron@cea.fr, thu-hoa.tran-thi@cea.fr